

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-118328

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01S 5/327

H01S 5/347

(21)Application number : 2000-309822

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.10.2000

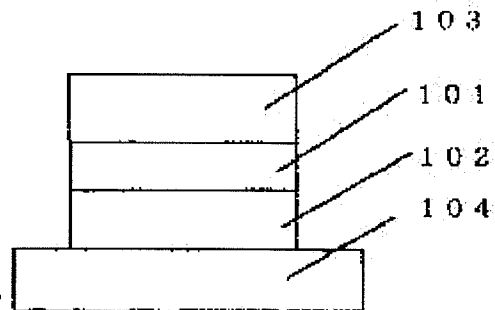
(72)Inventor : ITO AKIHIRO  
SATO SHUNICHI

## (54) SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a semiconductor light emitting element having high performance in a high efficiency with high reliability by providing a constitution capable of producing in a mass production, by using a material considering its environment and controlling a light emitting wavelength in from green to ultraviolet wavelength regions.

**SOLUTION:** A hexagonal crystal ZnO has a large exciton bonding energy, and hence exciton of high density exists even at ambient temperature. Thus, when the ZnO is used for an active layer 101, the element having a high light emitting efficiency is obtained. When a substrate (104) made of a hexagonal group III-V compound is used, a lattice alignment can be easily achieved. Accordingly, good epitaxial growth film of the hexagonal ZnO is obtained, and the efficient semiconductor light emitting element can be obtained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-118328

(P2002-118328A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

H 0 1 S 5/327

H 0 1 S 5/327

5 F 0 7 3

5/347

5/347

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-309822(P2000-309822)

(22) 出願日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 伊藤 彰浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 佐藤 俊一

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

Fターム(参考) 5F073 AA04 AA74 CA22 CB02 CB22

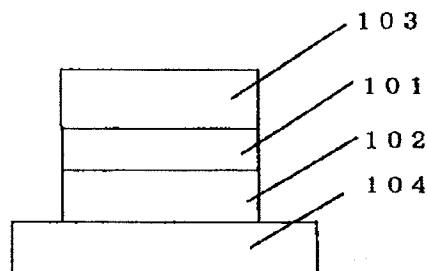
DA05 DA26 EA05 EA23

(54) 【発明の名称】 半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 環境に配慮した材料を用い、量産化が可能な構成をもち、緑色から紫外の波長域に発光波長を制御できる構成を備え、高性能で高効率で高信頼性の半導体発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明は、六方晶系ZnOは、励起子結合エネルギーが大きい室温においても高密度の励起子が存在するので、これを活性層101に用いた場合、高い発光効率を持つ素子が得られ、六方晶III-V族化合物からなる基板(104)を用いると、格子整合を取りやすくなるため六方晶ZnO系の良好なエピタキシャル成長膜が得られ、高効率の半導体発光素子を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $III-V$ 族化合物半導体からなる1つまたは2つのクラッド層と $III-V$ 族化合物半導体からなる活性層を備える半導体発光素子において、前記クラッド層の少なくとも1つと前記活性層が少なくとも $Zn$ 元素と $O$ 元素とを含み、前記活性層及び前記クラッド層の結晶系が六方晶であり、前記活性層及び前記クラッド層が少なくとも六方晶 $III-V$ 族化合物からなる基板の上に設けられていることを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 前記六方晶 $III-V$ 族化合物基板は、六方晶 $GaN$ 、六方晶 $AlN$ 、六方晶 $InN$ 、六方晶 $InGaN$ 、六方晶 $AlGaN$ 、六方晶 $AlInN$ 、六方晶 $AlInGaN$ のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の半導体発光素子。

【請求項3】 前記六方晶 $III-V$ 族化合物基板は、六方晶系 $GaN$ と、六方晶 $AlN$ と、六方晶 $InN$ と、六方晶 $InGaN$ と、六方晶 $AlGaN$ と、六方晶 $AlInN$ と、六方晶 $AlInGaN$ とのいずれかからなる選択成長膜を含むことを特徴とする請求項1または2記載の半導体発光素子。

【請求項4】 前記活性層は、さらに、 $S$ 、 $Se$ 、 $Te$ のうち少なくとも1種以上の元素を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項5】 前記 $Zn$ 元素と $O$ 元素とを含む $III-V$ 族化合物半導体からなるクラッド層は、さらに、 $Mg$ 、 $Mn$ のうち少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項6】 前記 $Zn$ 元素と $O$ 元素とを含む $III-V$ 族化合物半導体からなるクラッド層または前記活性層は、 $N$ 元素を含むことを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項7】 前記クラッド層の少なくとも1つは、少なくとも六方晶 $III-V$ 族化合物からなることを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項8】 前記六方晶 $III-V$ 族化合物からなるクラッド層は、六方晶系 $GaN$ と、六方晶 $AlN$ と、六方晶 $InN$ と、六方晶 $InGaN$ と、六方晶 $AlInN$ と、六方晶 $InGaN$ と、六方晶 $AlInGaN$ とのいずれかからなることを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項9】 前記六方晶 $III-V$ 族化合物からなるクラッド層が $p$ 型伝導性であり、前記 $Zn$ 元素と $O$ 元素を含む $III-V$ 族化合物半導体からなるクラッド層が

$n$ 型伝導性であることを特徴とする請求項8記載の半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体発光素子に関し、特に $III-V$ 族化合物半導体を用いた半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の半導体発光素子を以下の従来例に基づいて説明する。従来例1として、特許第2996928号の「光半導体素子及びその製法方法」では、 $ZnO$ からなる薄膜を発光層とし、この薄膜に存在する粒界を共振器とし、室温での励起子によるレーザ発振を可能にする。 $Nd:YAG$ 1/3波長レーザ光を励起光とし、3.15～3.2eVの領域の発光波長においてレーザ発振するものが示されている。

【0003】従来例2として、特開平9-162500号公報の「半導体発光素子」では、 $Zn$ 、 $Mg$ 、 $Cd$ 、 $Hg$ 、 $Be$ のうち少なくとも1種の元素と、 $Se$ 、 $S$ 、 $Te$ 、 $O$ のうち少なくとも1種の元素からなる $III-V$ 族化合物半導体を用いた半導体発光素子において、活性層の格子定数が基板の格子定数とほぼ一致している半導体発光素子が示されている。

【0004】従来の $ZnCdSe$ などの $III-V$ 族化合物半導体を活性層に用いた半導体発光素子は、基板と活性層との格子不整合により発光強度が低下し、且つ、転移密度が増大し素子の劣化をまねく。この従来例2の発明では、 $III-V$ 族化合物半導体材料に $O$ 元素を添加することにより、活性層のワイドギャップ化と基板との格子整合を両立させる方法を開示している。活性層の結晶構造は、従来の $III-V$ 族化合物半導体の活性層のようにジンプレンド構造を前提にしておき、基板として、 $GaAs$ 、 $InP$ 、 $GaP$ 、 $ZnSe$ が挙げられている。

【0005】従来例3として、特開平11-150337号公報の「半導体発光素子及び光装置」では、 $Zn$ 、 $Mg$ 、 $Cd$ 、 $Be$ 、 $Mn$ 、 $Hg$ のうち少なくとも1種の元素と、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$ 、 $Te$ のうち少なくとも1種の元素からなる $III-V$ 族化合物半導体よりそれぞれなる第1導電型クラッド層、活性層、第2導電型クラッド層を有する半導体発光素子において、活性層が少なくとも $O$ 元素を含む $III-V$ 族化合物半導体からなる。 $III-V$ 族化合物半導体材料に $O$ 元素を添加することにより、活性層のワイドギャップ化と基板との格子整合を両立させる。基板として $GaAs$ 、 $InP$ 、 $GaP$ と $SiC$ を用いる例が挙げられている。

【0006】従来例4として、特許第2564024号の「化合物半導体発光素子」では、基板上に形成された複数のエピタキシャル成長層で構成される化合物半導体発光素子において、基板が $ZnS$ であり、この基板上に

$\text{ZnS}_{1-x}\text{O}_x$  緩衝層を介して形成された  $\text{ZnO}$  上に、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  層を堆積した構成からなる化合物半導体発光素子。  $\text{InGaN}$  と格子整合性のよい  $\text{ZnO}$  をエピタキシャル成長時の下地材料として用いる方法、また、MBE法によるこれらの素子の作製方法も開示されている。

【0007】従来例5として、特許第2593960号の「化合物半導体発光素子とその製造方法」では、基板上に形成された複数のエピタキシャル成長層で構成される化合物半導体発光素子において、基板が  $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$  であり、この基板上に  $\text{Zn}$ 、 $\text{S}_{1-x}\text{O}_x$ 、又は  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  からなる緩衝層を介して形成された  $\text{ZnO}$  上に、 $\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  層又は  $\text{Al}_{1-y}\text{In}_y\text{N}$  層からなる発光層を堆積した構成からなる化合物半導体発光素子が開示されている。また、MBE法によるこれらの素子の作製方法も開示されている。  $\text{InGaN}$ 、 $\text{AlInN}$  と基板との格子整合を良好にするため上述の緩衝層を設ける。

【0008】従来例6として、材料自体認知度が小さい六方晶系  $\text{Zn}(\text{OX})$  ( $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ ) として用いた場合を含む  $\text{ZnO}$  系材料を活性層とする構成の化合物半導体発光素子が提出されているが、 $\text{GaN}$  系を基板に用いる場合は示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】近年、青色から紫外領域の発光素子として、 $\text{GaN}$  系が実用化されてきている。一方、最近バンドギャブエネルギーが  $\text{GaN}$  に近く、励起子の結合エネルギーが極めて大きい六方晶の  $\text{ZnO}$  が、青色から紫外領域のより高効率のレーザダイオードを実現できる可能性のある材料として注目されてきている。しかし、六方晶の  $\text{ZnO}$  を活性層とするレーザダイオードを実現するためには以下に示すような課題がある。

【0010】レーザダイオードを作製するために活性層及びクラッド層は、高い結晶品質を持つことが必要なので、エピタキシャル成長膜である必要がある。活性層及びクラッド層をエピタキシャル成長させるためには、基板の格子定数はこれらの層の格子定数に近いことが望ましい。

【0011】実用化可能な基板として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (サファイア) がある。しかし、この単結晶の  $\text{ZnO}$  との格子不整合が18%であり、良質の  $\text{ZnO}$  膜を得るのは困難であるため、六方晶  $\text{ZnO}$  を用いたレーザダイオードを実現するには、製造コストが高くなく面積が大きい基板が必要であるという第1の問題点がある。

【0012】 $\text{ZnO}$  のバンドギャブエネルギーは、3.2 eV で紫外領域である。発光素子として利用する場合、必要な発光波長を得るため、バンドギャブを大きく、または、小さくするバンドギャブ制御技術が必要となる。特に、表示装置への搭載を考えた場合、発光波

長を可視領域にまでシフトさせるナローギャブ化技術が重要である。このエネルギーバンドギャブ制御技術として、次のような方法が開示されている。

【0013】 $\text{ZnO}$  に  $\text{MgO}$  や  $\text{CdO}$  を固溶させ、 $\text{MgZnO}$  としてワイドギャブ化し、 $\text{CdZnO}$  としてナローギャブ化する方法が開示されている。(桜井他、第58回応用物理学学会学術講演会講演予稿集、pp281(1997))は、このブ化の方法は、可視光の発光を得るために  $\text{Cd}$  元素を利用するので環境上好ましくない。六方晶  $\text{ZnO}$  のナローギャブ化の類似技術として、以下に示すようなものがある。

【0014】従来の  $\text{ZnCdSe}$  などの III-V 族化合物半導体を活性層に用いた半導体発光素子で、活性層のワイドギャブ化と基板との格子整合を両立させる方法として、III-V 族化合物半導体材料に O 元素を添加することによりバンドギャブと格子定数を広く変化させる方法が開示されている。(「特開平9-162500」、「特開平11-150337」)これらの従来例で具体的にあげられている材料は、クラッド層として  $\text{ZnMgSSe}$ 、 $\text{ZnBeSSe}$ 、 $\text{ZnBeSe}$ 、 $\text{ZnBeS}$  が示され、O 元素を添加する前の活性層材料として  $\text{ZnSSe}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{ZnS}$  が示されている。基板として主に立方晶系のジंकブレンド構造  $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{ZnSe}$  が挙げられている。

【0015】これらの材料、方法は、従来の立方晶系の III-V 族化合物半導体を用いた半導体発光素子の改良には適用できるが、六方晶の  $\text{ZnO}$  系を発光領域材料にする場合については具体的な内容は記述されていない。

【0016】従って、第2の問題点は、環境に有害な  $\text{Cd}$  元素を用いないで六方晶  $\text{ZnO}$  のバンドギャブを小さくできる材料とその材料を用いたレーザダイオードを実現できる構成を明らかにするという点である。

【0017】本発明の目的は、上述される問題点を解消するために成されたものであり、環境に配慮した材料を用い、量産化が可能な構成をもち、緑色から紫外の波長域に発光波長を制御できる構成をもつ、高性能で高効率で高信頼性の半導体発光素子を提供することにある。

【0018】より詳細に、本発明の第1の目的は、六方晶  $\text{ZnO}$  系材料を発光領域に用いた高い発光効率の半導体素子を提供すると共に、六方晶  $\text{ZnO}$  系材料のエピタキシャル成長膜が得られる基板を提供し、さらに高効率の半導体発光素子を提供することにある。

【0019】本発明の第2の目的は、具体的に基板材料を示し、高効率の半導体発光素子を提供することにある。

【0020】本発明の第3の目的は、具体的に基板材料を示し、量産性に向けた高効率の半導体発光素子を提供することにある。

【0021】本発明の第4の目的は、より広い発光波長

の選択が可能で、より高い発光効率とより高い信頼性と高性能で、Cd、Beなどの環境への影響の大きい材料を用いない半導体発光素子を提供することにある。

【0022】本発明の第5の目的は、さらに、広い発光波長の選択が可能で、より高性能で高信頼性の半導体発光素子を提供することにある。

【0023】本発明の第6の目的は、p型クラッド層の材料を示し、上述される作用効果を備えた半導体発光素子を提供することにある。

【0024】本発明の第7の目的は、ZnO系以外のクラッド層材料を示し、素子構成の選択範囲を大きくし、より幅広く素子の特性を制御できる半導体発光素子を提供することにある。

【0025】本発明の第8の目的は、具体的にZnO系以外のクラッド層材料を示し、素子の特性の制御をより容易にする半導体発光素子を提供することにある。

【0026】本発明の第9の目的は、より低抵抗なZnO系以外のクラッド層とそれを用いた素子構成を示し、より高性能な半導体発光素子を提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、II-V族化合物半導体からなる1つまたは2つのクラッド層とII-V族化合物半導体からなる活性層を備える半導体発光素子において、クラッド層の少なくとも1つと活性層が少なくともZn元素とO元素とを含み、活性層及びクラッド層の結晶系が六方晶であり、活性層及びクラッド層が少なくとも六方晶III-V族化合物からなる基板の上に設けられていることを特徴とする。

【0028】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明において、六方晶III-V族化合物基板は、六方晶GaN、六方晶AlN、六方晶InN、六方晶InGaN、六方晶AlGaN、六方晶AlInN、六方晶AlInGaNのいずれかであることを特徴とする。

【0029】請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の発明において、六方晶III-V族化合物基板は、六方晶系GaNと、六方晶AlNと、六方晶InNと、六方晶InGaNと、六方晶AlGaNと、六方晶AlInNと、六方晶AlInGaNとのいずれかからなる選択成長膜を含むことを特徴とする。

【0030】請求項4記載の発明は、請求項1から3のいずれか1項に記載の発明において、活性層は、さらに、S、Se、Teのうち少なくとも1種以上の元素を含むことを特徴とする。

【0031】請求項5記載の発明は、請求項1から4のいずれか1項に記載の発明において、Zn元素とO元素とを含むII-V族化合物半導体からなるクラッド層は、さらに、Mg、Mnのうち少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする。

【0032】請求項6記載の発明は、請求項1から5の

いずれか1項に記載の発明において、Zn元素とO元素とを含むII-V族化合物半導体からなるクラッド層または活性層は、N元素を含むことを特徴とする。

【0033】請求項7記載の発明は、請求項1から6のいずれか1項に記載の発明において、クラッド層の少なくとも1つは、少なくとも六方晶III-V族化合物からなることを特徴とする。

【0034】請求項8記載の発明は、請求項1から7のいずれか1項に記載の発明において、六方晶III-V族化合物からなるクラッド層は、六方晶系GaNと、六方晶AlNと、六方晶InNと、六方晶InGaNと、六方晶AlInNと、六方晶InGaNと、六方晶AlInGaNとのいずれかからなることを特徴とする。

【0035】請求項9記載の発明は、請求項8記載の発明において、六方晶III-V族化合物からなるクラッド層がp型伝導性であり、Zn元素とO元素を含むII-V族化合物半導体からなるクラッド層がn型伝導性であることを特徴とする。

【0036】〈作用〉本発明は、六方晶系ZnO活性層をもつ発光素子を、作製法が開発途上にあり将来入手／作製が容易になると予測される六方晶III-V族化合物基板上に設ける構成をとり、さらには、認知度が小さい六方晶系Zn(OX)(X=S, Se, Te)活性層をもつ発光素子を、この六方晶系III-V族化合物基板上に設ける構成とする。

【0037】

【発明の実施の形態】次に、添付図面を参照しながら本発明の実施形態である半導体発光素子を詳細に説明する。図1から図10を参照すると、本発明に係る半導体発光素子の実施の形態が示されている。

【0038】六方晶ZnOは、励起子結合エネルギーが大きい室温においても高密度の励起子が存在するので、これを活性層に用いた発光素子は高い発光効率が見込める。

【0039】活性層を含む発光領域の半導体膜は高い結晶品質のエピタキシャル成長膜である必要がある。そのためには、基板の格子定数が発光領域の材料の格子定数に近いことが必要となる。

【0040】六方晶GaNの格子定数は $a = 3.24 \text{ \AA}$ で、六方晶AlNの格子定数は $a = 3.11 \text{ \AA}$ で、六方晶InNの格子定数は $a = 3.53 \text{ \AA}$ である。これらの混晶である六方晶InGaN、六方晶AlGaN、六方晶AlInGaNの組成を変化させれば、格子定数はこれらの2元化合物及び3元化合物の間の値をとる。六方晶ZnOの格子定数は $a = 3.24 \text{ \AA}$ である。よって、GaN、AlN、InN及びこれらの混晶である六方晶InGaN、六方晶AlGaN、六方晶AlInN、六方晶AlInGaNを基板に用いれば、六方晶ZnO系の良好なエピタキシャル成長膜が得られる。

【0041】図1は、ダブルヘテロ接合型による本発明

の基本構成を示す側断面図である。六方晶ⅢⅤ族化合物基板104は、融液法により作製したバルクのⅢⅤ族化合物単結晶から切り出し研磨した基板、及び(0001)C面サファイア単結晶板上や(0001)C面 $\alpha$ -SiC単結晶板上にⅢⅤ族化合物膜を1 $\mu$ m〜数mmの厚さでエピタキシャル成長させた基板、及び、選択成長ⅢⅤ族化合物膜を含む基板等により構成される。

【0042】上記融液法として、超高压法とかFlux法などが挙げられる。GaN単結晶を作製する場合に用いられる以上の方法を説明する。

【0043】超高压法では、Ga金属とN<sub>2</sub>ガスに1600℃程度でGPaオーダーの圧力を加え結晶欠陥の少ないGaN単結晶を作製できる。

【0044】フラックス法では、NaやKをフラックスとしてGa金属とN<sub>2</sub>ガスに800℃以下で10MPa程度の圧力を加え結晶品質の良いGaN単結晶を作製できる。

【0045】図2は、選択成長膜基板の例をGaN膜の場合の構成を示す側断面図である。(0001)C面サファイア単結晶板や(0001)C面 $\alpha$ -SiC単結晶板等の単結晶板214上に低温で200Å程度の厚さの非晶質または多結晶のバッファGaN膜224を成長させる。続けて高温で2 $\mu$ m程度の厚さの下地GaN膜234を成長させる。この上に、CVD法、スパッタリング法等により0.1 $\mu$ m程度の厚さのSiO<sub>2</sub>膜やSiN膜やW膜などのGaNが成長しにくい膜(図2のSiO<sub>2</sub>膜244)を成長させる。このGaN材料が成長しにくい膜をホトリソグラフィとウェットエッチングにより4 $\mu$ m幅程度のストライプ状を11 $\mu$ m幅程度の周期で作製する。このマスクパターン上に選択成長GaN膜254を成長させると、図2に示されるように、バッファGaN層から成長したGaN膜がマスクパターン上で横方向に成長し、大面積で欠陥の少ない良質な単結晶膜が得られる。このような成長膜は、選択成長膜やELOG基板(Epitaxially Laterally Overgrown GaN Substrate)と呼ばれ、GaN系の半導体レーザの基板に採用されている。(S.Nakamura et al. Appl.Phys.Lett., 72(2), 211(1998))

【0046】本発明では、この選択成長膜が最表面にある構築物を基板と呼ぶほか、選択成長膜だけを残して出発単結晶板をエッチングまたは研磨して除去した構築物を基板と称す。さらには、格子定数、バンドギャップ、屈折率等の物性を制御するため、選択成長膜上にさらに六方晶ⅢⅤ族化合物をエピタキシャル成長させた構築物も基板と称す。

【0047】本発明の半導体発光素子の活性層、クラッド層の構成について述べる。本発明の半導体発光素子は、活性層、クラッド層を有する全ての半導体レーザ素子及び発光ダイオード素子に関わる。構成例をあげ

ば、シングルヘテロ接合型、ダブルヘテロ接合型、分離閉じ込めヘテロ接合(SCH)型、多重量子井戸構造型が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0048】p型クラッド層とn型クラッド層の間に電圧を印加し、p型クラッド層とn型クラッド層の間に設ける活性層に正孔と電子が注入・閉じ込められ発光が起こる。発光した光は、活性層に閉じ込められ導波される。半導体レーザ素子の場合、さらに端面反射等による光共振器構造をとることによりこの導波光が増幅される。

【0049】このため、クラッド層のバンドギャップは、活性層のバンドギャップより大きくする必要がある。さらに、クラッド層の屈折率は、活性層の屈折率より小さくする必要がある。この条件を以下では便宜上レーザ層構成の条件と呼ぶ。同様に以下では、便宜上SCH型及び量子井戸構造型半導体レーザ素子のウェル層を活性層と呼び、バリア層、ガイド層、クラッド層をクラッド層と呼ぶ。

【0050】本発明の活性層は、六方晶Zn(OX)(X=S, Se, Te)の組成も含む。これらの多元系化合物を用いることにより、六方晶ZnOと同様に高い発光効率が見込め、且つ緑色から紫外の波長域に発光波長を制御できるようになる。

【0051】活性層材料として例を挙げれば、六方晶のZnO、Zn(OS)、Zn(Se)、Zn(OTe)、Zn(SSe)、Zn(SeTe)、Zn(OSTe)などが挙げられる。および、これらの化合物とMgOやMnOとの混晶の場合も含む。このような材料はバンドギャップが3.2eVから2.3eV付近までの範囲であるので、発光素子の発光波長を緑色から紫外の波長域に制御できる。

【0052】クラッド層材料として例を挙げれば、六方晶のZnO、Zn(OS)、Zn(Se)、Zn(OTe)、Zn(SSe)、Zn(SeTe)、Zn(OSTe)などが挙げられる。

【0053】p型クラッド層とn型クラッド層の間に電圧を印加し、p型クラッド層とn型クラッド層の間に設ける活性層に正孔と電子が注入・閉じ込められ発光が起こる。発光した光は活性層に閉じ込められ導波される。半導体レーザ素子の場合、さらに端面反射等による光共振器構造をとることにより、この導波光が増幅される。

【0054】このため、クラッド層のバンドギャップは活性層のバンドギャップより大きくする必要がある。さらに、クラッド層の屈折率は活性層の屈折率より小さくする必要がある。この条件を以下では便宜上レーザ層構成の条件と呼ぶ。

【0055】同様に以下では、便宜上SCH型及び量子井戸構造型半導体レーザ素子のウェル層を活性層と呼び、バリア層、ガイド層、クラッド層をクラッド層と呼

ぶ。

【0056】ZnO及びZnOとZnS、ZnSe、ZnTeとの混晶からなる六方晶のZnO系材料で上記レーザ層構成の条件を満足させる活性層とクラッド層の構成を検討する。ZnをII族元素とする六方晶III-V族化合物半導体の格子定数、バンドギャップ、屈折率の値を表1に示す。さらに、図4に示すように、これらの化合物半導体の混晶の前記物性を把握するため、各化合物半導体の物性値のプロット間を直線で結んだ。各III-V族化合物半導体の間の物性は、これらのIII-V族化合物半導体の混晶により得られる。これらの検\*

\* 討により、格子整合が得られ、上記条件を満たす材料の組み合わせ例として、以下のようなものが挙げられる。

Zn(OTe) (活性層) - Zn(OSe) (クラッド層)  
Zn(OSTe) (活性層) - Zn(OSSe) (クラッド層)  
Zn(OTe) (活性層) - Zn(OTe) (クラッド層)  
活性層のTe含有量がクラッド層のTe含有量より多い  
歪量子井戸構造型発光層を形成する場合は、活性層の格子が破壊されない程度まで格子定数の不整合が許容されるので、材料の組み合わせの選択範囲はさらに広まる。

【0057】

【表1】

材 料	結晶構造	格子定数 a (Å)	バンドギャップ(eV)	屈折率
ZnO	ウルツァイト	3.24	3.2	2.2
ZnS	ウルツァイト	3.87	3.66	2.7
ZnSe	ウルツァイト	4.00	2.71	2.6
ZnTe	ウルツァイト	4.27	2.28	2.9

【0058】ZnOは、Mgを添加することにより、エピタキシャル膜の六方晶系 $Mg_xZn_{1-x}O$ が $x=0\sim0.36$ の範囲で得られる。Mgの添加量の増加とともにバンドギャップが3.2～4.0eVに増加する。

(桜井他、第58回応用物理学学会学術講演会講演予稿集、pp281(1997)) また、Mgの添加量の増加とともに屈折率が減少し、格子定数は小さくなる。

【0059】ZnOは、Mnを添加することにより、高配向膜の六方晶系 $Mn_yZn_{1-y}O$ が $y=0\sim0.35$ の範囲で得られる。Mgの添加量の増加とともにバンドギャップが3.2～3.75eVに増加する。(T.Fukumura et al., Appl. Phys. Lett., 3366(1999))

【0060】よって、本発明のクラッド層の例に次のような化合物が加えられる。六方晶の $(MgZn)O$ 、 $(MgZn)(OS)$ 、 $(MgZn)(OSe)$ 、 $(MgZn)(OTe)$ 、 $(MgZn)(OSSe)$ 、 $(MgZn)(OSeTe)$ 、 $(MgZn)(OSTe)$ 、 $(MnZn)O$ 、 $(MnZn)(OS)$ 、 $(MnZn)(OSe)$ 、 $(MnZn)(OTe)$ 、 $(MnZn)(OSSe)$ 、 $(MnZn)(OSeTe)$ 、 $(MnZn)(OSTe)$ などが挙げられる。

【0061】これらの多元系の膜を本発明のクラッド

※ バンドギャップが、クラッド層>ガイド層>ウェル層

屈折率が、クラッド層<ガイド層<ウェル層

格子定数 クラッド層=ガイド層(=or≠)ウェル層

である必要がある。格子定数がガイド層≠ウェル層の場合は、歪量子井戸構造型半導体レーザ素子の場合である。

20※層、活性層に使用すれば、レーザ層構成の材料の組み合わせの選択範囲が広がる。例をあげれば次のような組み合わせが挙げられている。

ZnO (活性層) - (MgZn)(OS) (クラッド層)  
ZnO (活性層) - (MgZn)(OSe) (クラッド層)  
ZnO (活性層) - (MgZn)(OTe) (クラッド層)  
ZnO (活性層) - (MnZn)(OS) (クラッド層)  
ZnO (活性層) - (MnZn)(OSe) (クラッド層)  
ZnO (活性層) - (MnZn)(OTe) (クラッド層)  
Zn(OSe)(活性層) - (MgZn)(OS) (クラッド層)  
Zn(OTe)(活性層) - (MgZn)(OSe) (クラッド層)  
Zn(OSSe)(活性層) - (MgZn)(OS) (クラッド層)  
Zn(OSTe)(活性層) - (MgZn)(OSSe) (クラッド層)  
Zn(OSe)(活性層) - (MnZn)(OS) (クラッド層)  
Zn(OTe)(活性層) - (MnZn)(OSe) (クラッド層)  
Zn(OSSe)(活性層) - (MnZn)(OS) (クラッド層)  
Zn(OSTe)(活性層) - (MnZn)(OSSe) (クラッド層)

【0062】同様に、本発明の膜は、複雑なレーザ層構成の量子井戸構造型半導体レーザ素子などに使用するのに適している。

40 【0063】量子井戸構造型半導体レーザ素子の場合

※ は、

★ 【0064】本発明の多元系の材料での量子井戸構造型半導体レーザ素子構成例を示す。

★  
ZnO(ウェル層) - (MgZn)(OS) (ガイド層) - (MgZn)O (クラッド層)  
ZnO(ウェル層) - (MgZn)(OSe) (ガイド層) - (MgZn)O (クラッド層)  
ZnO(ウェル層) - (MgZn)(OTe) (ガイド層) - (MgZn)O (クラッド層)

Zn(OTe)(ウェル層) - (MgZn)(OSe)(ガイド層) - (MgZn)(OSe) (クラッド層)  
 Zn(OSe)(ウェル層) - (MgZn)(OSe)(ガイド層) - (MgZn)(OSe) (クラッド層)  
 Zn(OTe)(ウェル層) - Zn(OSe) (ガイド層) - (MgZn)(OSe) (クラッド層)  
 ZnO(ウェル層) - (MnZn)(OSe) (ガイド層) - (MnZn)O (クラッド層)  
 ZnO(ウェル層) - (MnZn)(OSe) (ガイド層) - (MnZn)O (クラッド層)  
 ZnO(ウェル層) - (MnZn)(OTe) (ガイド層) - (MnZn)O (クラッド層)  
 Zn(OTe)(ウェル層) - (MnZn)(OSe)(ガイド層) - (MnZn)(OSe) (クラッド層)  
 Zn(OSe)(ウェル層) - (MnZn)(OSe)(ガイド層) - (MnZn)(OSe) (クラッド層)  
 Zn(OTe) (ウェル層) - Zn(OSe) (ガイド層) - (MnZn)(OSe) (クラッド層)

【0065】このように、クラッド層と活性層にMg、Mnの元素を含めば、材料の物性値の制御がより容易になり、複雑構成をもつ高性能発光素子の作製が可能になる。

【0066】ノンドープZnOは、酸素空孔が存在するためn型伝導を示す。さらに、B、Al、Ga、In、Si、Fをドナーとしてドーピングすることによりn型の伝導性を制御することができる。

【0067】p型のZnOを得るため、Li、Ag、Cuをアクセプターとしてドーピングする方法が試みられているが実現されていない。近年、ZnOにN+イン

プランテーションを行う方法やCVD法によるZnO膜の成長時NH<sub>3</sub>ガスを添加方法によりNをドーピングすることによりp型のZnOが実現されてきている。(K.Yano et al., Jpn. J. Appl. Phys., L1453(1997))

上記ドーピング手法と同様の手法で、n型クラッド層及びp型クラッド層を作製する。

【0068】C面サファイア単結晶板上や(0001)C面α-SiC単結晶板上にエピタキシャル成長させたGaN系膜や選択成長GaN系膜に、続けてp型またはn型にドーピングした六方晶III-V族化合物物をエピタキシャル成長させクラッド層を形成し、次にZnO系活性層、その次にZnO系クラッド層を作製する場合もある。この場合、六方晶III-V族化合物エピタキシャル成長クラッド層が基板を兼ねる。

【0069】ZnOの屈折率は2.2であり、GaNの屈折率は2.0ある。また、ZnOのバンドギャップは前述のように3.2eVであり、GaNのバンドギャップは3.4eVである。よって、ZnO系材料を活性層に用い六方晶III-V族化合物をクラッド層に用いた場合、前述のレーザ層構成の条件を容易にとり得る。また、同時に前述のようにZnO系材料とGaN系の格子整合も得ることができる。

【0070】六方晶III-V族化合物クラッド層材料として、具体的には六方晶系GaN、六方晶AlN、六方晶InN、六方晶InGaN、六方晶AlGaN、六方晶AlInN、六方晶AlInGaNが挙げられる。

【0071】p型GaN系膜のように、p型六方晶III-V族化合物材料のほうが、p型ZnO系材料より低抵抗のエピタキシャル成長膜が得やすい場合がある。この場合、図3に示すように、GaN系単結晶板またはG

aN系単結晶層板304上にp型六方晶III-V族化合物クラッド層302を積層し、次にZnO系活性層301、その次にn型ZnO系クラッド層303を積層する構成にすれば、より高性能の半導体発光素子が得られる。

【0072】〈第1の実施例〉図5は、本発明の第1の実施例である素子断面図である。素子構成エピタキシャル成長膜は次の装置を使用する。III-V族化合物成長用常圧MOVPE成長室とZnO系化合物成長用MBE成長室と試料搬入／搬出室を有し、3つの室は複数のゲートバルブを介して試料搬送機構を有する真空搬送路で連結されている。

【0073】(0001)面鏡面研磨α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(株)信光社製)を有機洗浄を行った後、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>=3:1を中160℃でエッチングを行う。この基板を常圧MOVPE成長室に搬送・設置する。成長直前には1150℃で10分間H<sub>2</sub>雰囲気中で熱処理を行う。

【0074】次に、基板温度550℃でトリメチルガリウム(TMG)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>キャリアガスを導入し厚さ250ÅでバッファGaN層524を成長させる。次に、基板温度1050℃でトリメチルガリウム(TMG)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>キャリアガスを導入し厚さ3μmでGaN層534を成長させる。

【0075】続いて、基板温度800℃でトリメチルインジウム(TMI)、トリメチルガリウム(TMG)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>キャリアガスを導入し厚さ200nmでInGaN層544を成長させ基板とする。このInGaN層544の格子定数はa=3.4Åである。この基板をMBE成長室に搬送・設置する。1×10<sup>-8</sup>Paの背圧下、基板温度400℃に保つ。

【0076】Zn溶解セルからZnを分子線強度1×10<sup>-4</sup>Paで、Se溶解セルからSeを分子線強度8×10<sup>-5</sup>Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度1×10<sup>-6</sup>Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度1×10<sup>-7</sup>Paで導入する。この成長過程により膜厚500nmでZn(OSe):Alのn型クラッド層502をエピタキシャル成長させる。このn型クラッド層502は、六方晶であり格子定数a=3.4Åである。



【0077】次に、Znを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Te溶解セルからTeを分子線強度 $8 \times 10^{-5}$  Paで、O分子線強度 $1 \times 10^{-6}$  Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を導入ラインからAlを分子線強度 $1 \times 10^{-7}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚400nmでZn(OTe):Alのn型活性層501をエピタキシャル成長させる。このn型活性層501は、六方晶であり格子定数 $a = 3.4 \text{ \AA}$ である。

【0078】次に、Znを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Seを分子線強度 $8 \times 10^{-5}$  Paで、O分子線強度 $1 \times 10^{-6}$  Paで、NH<sub>3</sub>導入ラインからNを分子線強度 $1 \times 10^{-6}$  Paで、H<sub>2</sub>導入ラインからHを $1 \times 10^{-5}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚400nmでZn(OSe):Nのp型クラッド層503をエピタキシャル成長させる。このp型クラッド層503は、六方晶であり格子定数 $a = 3.4 \text{ \AA}$ である。

【0079】次に、Znを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Seを分子線強度 $8 \times 10^{-5}$  Paで、NH<sub>3</sub>導入ラインからNを分子線強度 $1 \times 10^{-6}$  Paで、H<sub>2</sub>導入ラインからHを $1 \times 10^{-5}$  Paで導入する。この成長過程で膜厚200nmでZnSe:Nのp型コンタクト層506をエピタキシャル成長させる。

【0080】次にレーザ素子加工プロセスを行う。試料をプラズマCVD装置にセットし、膜厚200nmでSiO<sub>2</sub>絶縁膜508を積層する。ホトリソグラフィとBHFによるエッチングにより、このSiO<sub>2</sub>絶縁膜508に幅10μmのストライプ状の溝を形成するとともに、この幅10μmのストライプ状の溝を中心に幅100μmのSiO<sub>2</sub>膜を残す。この試料にレジスト塗布を行った後、このSiO<sub>2</sub>膜のストライプ状の溝に整合し、レジストの溝を形成する。

【0081】次に、試料を蒸着器にセットし、Ni/Au膜を順次積層し、p-電極膜を形成する。リフトオフ法により、幅10μmのp型電極507を形成する。

【0082】次に、試料をECRドライエッチング装置にセットし、Cl<sub>2</sub>ガスを用いて、SiO<sub>2</sub>膜のストライプの溝を中心に幅100μmのストライプを残し、表面からn型クラッド層502の100nmの深さ中までエッチングする。試料にレジスト塗布を行った後、ドライエッチングしたn型クラッド層502表面に幅40μmのストライプ状溝を形成する。試料を蒸着装置にセットし、Ti/Al膜を蒸着したのち、リフトオフ法により、幅40μmのn型電極509を形成する。

【0083】フォトリソグラフィとドライエッチング法により共振器長500μmの素子を形成する。上記工程により、室温での発光波長415nmのダブルヘテロ接合型半導体レーザ素子を作製する。

【0084】InGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>層/GaN層/バッファGaN層/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板を用いているため、品質の良いエピタキシャル成長Zn(OSe):クラッド層502

を得ることができるので良質のZn(OSe)活性層とZn(OSe)クラッド層を得ることができ、また、各層の材料が多元素なので格子整合性よくレーザ層構成の条件を満たすよう制御できるため、高効率で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。

【0085】〈第2の実施例〉図6は、本発明の第2の実施例の素子断面図である。なお、素子構成エピタキシャル成長膜は、本発明の第1の実施例と同様の装置を使用するものとする。

【0086】(0001)面鏡面研磨α-SiC単結晶板(CREE社製)(六方晶 $a = 3.08 \text{ \AA}$ )614を有機洗浄を行ったのち、希HClでライトエッチングを行う。この基板SiC単結晶基板614を第1の実施例の常圧MOVPE成長室に搬送・設置する。成長直前には1150℃で10分間H<sub>2</sub>雰囲気中で熱処理を行う。次に、基板温度450℃でトリメチルインジウム(TMI)、トリメチルガリウム(TMg)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>キャリアガスを導入し厚さ250ÅでバッファInGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>層624を成長させる。次に、基板温度850℃でトリメチルインジウム(TMI)、トリメチルガリウム(TMg)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、H<sub>2</sub>キャリアガスを導入し厚さ3μmでInGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>層634を成長させ基板とする。このInGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>層634の格子定数は $a = 3.3 \text{ \AA}$ である。

【0087】この基板を有機洗浄を行った後、希H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>中でライトエッチングを行う。この基板を横型石英反応管CVD装置に設置する。 $1 \times 10^{-4}$  Paに排気後、基板温度500℃に保つ。以下の全プロセス中の圧力は133Paとする。

【0088】Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bisacetylacetonat omagnesium)(株)トリケミカル研究所 製)を60 sccm相当、Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を120 sccm、Se(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を80 sccm、H<sub>2</sub>Oを20 sccm、H<sub>2</sub>を200 sccm、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を5 sccm導入する。

【0089】Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>は、前述200 sccmのH<sub>2</sub>をキャリアガスとして導入する。このとき、H<sub>2</sub>Oは試料近傍のノズルから導入する。この成長過程により膜厚400nmの(MgZn)(OSe):Alのn型クラッド層602をエピタキシャル成長させる。このn型クラッド層602は、六方晶であり格子定数 $a = 3.3 \text{ \AA}$ である。

【0090】次に、Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を120 sccm、Se(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を100 sccm、H<sub>2</sub>Oを10 sccm、H<sub>2</sub>を200 sccm、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を5 sccm導入する。同様に、H<sub>2</sub>Oは試料近傍のノズルから導入する。この成長過程により膜厚400nmでZn(OSe):Alのn型活性層601をエピタキシャル成長させる。このn型活性層601は、六方晶であり格子定数 $a = 3.3 \text{ \AA}$ である。

【0091】次に、 $\text{Mg}(\text{C}, \text{H}, \text{O}_2)_2$  (bisacetylacetonatomagnesium) を60 sccm相当、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  を120 sccm、 $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  を80 sccm、 $\text{H}_2\text{O}$  を20 sccm、 $\text{H}_2$  を200 sccm (キャリアガスを兼ねる)、 $\text{NH}_3$  を50 sccm導入する。同様に、 $\text{H}_2\text{O}$  は試料近傍のノズルから導入する。この成長過程により膜厚400 nmで $(\text{MgZn})(\text{OSe})$  : Nのp型クラッド層603をエビタキシャル成長させる。このp型クラッド層603は、六方晶であり格子定数 $a = 3.5 \text{ \AA}$ である。

【0092】次に、 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  を120 sccm、 $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  を120 sccm、 $\text{H}_2$  を200 sccm、 $\text{NH}_3$  を50 sccmを5 sccm導入する。この成長過程で巻く厚200 nmで $\text{ZnSe}$  : Nのp型コンタクト層606をエビタキシャル成長させる。

【0093】次に、本発明の第1の実施例と同様の加工プロセスを行い、室温での発光波長400 nmのダブルヘテロ接合型半導体レーザ素子を作製する。

【0094】 $\text{InGaIn}$ 層/バッファ $\text{InGaIn}$ 層/ $\alpha$ - $\text{SiC}$ 単結晶板を用いているため品質の良いエビタキシャル成長 $\text{Zn}(\text{OSe})$  : クラッド層を得ることができるので良質の $\text{Zn}(\text{OSe})$  活性層と $(\text{MgZn})(\text{OSe})$  クラッド層を得ることができ、また、各層の材料が多元素なので格子整合性よくレーザ層構成の条件を満たすよう制御できるため、高効率で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。

【0095】〈第3の実施例〉図7は、本発明の第3の実施例の素子断面図である。なお、素子構成エビタキシャル成長膜は、本発明の第1の実施例と同様の装置を使用するものとする。

【0096】(0001) 面鏡面研磨 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  単結晶板714を有機洗浄を行った後、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{PO}_4 = 3 : 1$  を中160℃でエッチングを行う。この基板を第1の実施例の常圧MOVPE成長室に搬送・設置する。成長直前には1150℃で10分間 $\text{H}_2$  雰囲気中で熱処理を行う。次に、基板温度550℃でトリメチルガリウム (TMG)、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、 $\text{H}_2$  キャリアガスを導入し厚さ250 Åのバッファ $\text{GaIn}$ 層724を成長させる。このバッファ $\text{GaIn}$ 層724上に基板温度1050℃で同じ原料ガスを導入し厚さ2 μmの

下地 $\text{GaIn}$ 層734を成長させる。  
【0097】次に、試料を常圧MOVPE成長室から大気中に取り出し、CVD法により0.1 μmの厚さの $\text{SiO}_2$  膜744を成長させる。この $\text{SiO}_2$  膜744をホトリソグラフィとBHFによるエッチングにより $\text{GaIn} < 1-100 >$  方向に4 μm幅ストライプ状態を11 μm幅の周期で作製する。試料を有機洗浄を行ったのち、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  中でライトエッチングを行った後、再び常圧MOVPE成長室に搬送・設置する。基板温度1050℃でトリメチルガリウム (TMG)、アンモニア

( $\text{NH}_3$ )、 $\text{H}_2$  キャリアガスを導入し厚さ10 μmで選択成長 $\text{GaIn}$ 層754をこのマスクパターン上に選択成長させる。続けて、基板温度850℃でトリメチルインジウム (TMI)、トリメチルガリウム (TMG)、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、 $\text{H}_2$  キャリアガスを導入し厚さ10 μmで $\text{InGaIn}$ 層764をエビタキシャル成長させ基板とする。 $\text{InGaIn}$ 層764の格子定数は $a = 3.5 \text{ \AA}$ である。

【0098】次に、この基板をMBE成長室に搬送・設置し、 $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ の背圧下、基板温度400℃に保つ。

【0099】 $\text{Zn}$  溶解セルから $\text{Zn}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{Mg}(\text{C}, \text{H}, \text{O}_2)_2$  (bisacetylacetonatomagnesium) 導入ラインから $\text{Mg}$  分子線強度 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で、 $\text{Se}$  溶解セルから $\text{Se}$  を分子線強度 $8 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で、 $\text{O}_2$  ガス導入ラインから $\text{O}$  分子線強度 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ で、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  導入ラインから $\text{Al}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ で導入する。この成長過程により膜厚500 nmで $(\text{MgZn})(\text{OSe})$  :  $\text{Al}$  のn型クラッド層702をエビタキシャル成長させる。このn型クラッド層702は、六方晶であり格子定数 $a = 3.5 \text{ \AA}$ である。

【0100】次に、 $\text{Zn}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{Te}$  溶解セルから $\text{Te}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{O}$  分子線強度 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ で、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  導入ラインから $\text{Al}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ で導入する。この成長過程により膜厚400 nmで $\text{Zn}(\text{OTe})$  :  $\text{Al}$  のn型活性層701をエビタキシャル成長させる。このn型活性層701は、六方晶であり格子定数 $a = 3.5 \text{ \AA}$ である。

【0101】次に、 $\text{Zn}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{Mg}(\text{C}, \text{H}, \text{O}_2)_2$  (bisacetylacetonatomagnesium) 導入ラインから $\text{Mg}$  分子線強度 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で、 $\text{Se}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{O}$  分子線強度 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ で、 $\text{NH}_3$  導入ラインから $\text{N}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ で、 $\text{H}_2$  導入ラインから $\text{H}$  を $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で導入する。この成長過程により膜厚400 nmで $(\text{MgZn})(\text{OSe})$  : Nのp型クラッド層703をエビタキシャル成長させる。このp型クラッド層703は、六方晶であり格子定数 $a = 3.5 \text{ \AA}$ である。

【0102】次に、 $\text{Zn}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{Se}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で、 $\text{NH}_3$  導入ラインから $\text{N}$  を分子線強度 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ で、 $\text{H}_2$  導入ラインから $\text{H}$  を $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で導入する。この成長過程で膜厚200 nmで $\text{ZnSe}$  : Nのp型コンタクト層706をエビタキシャル成長させる。

【0103】次に、第1の実施例と同様の加工プロセスを行い、室温での発光波長440 nmのダブルヘテロ接合型半導体レーザ素子を作製する。

【0104】 $\text{InGaIn}$ 層/選択成長 $\text{GaIn}$ 層を用いて

いるため、品質の良いエピタキシャル成長(MgZn)(OSe)クラッド層を得ることができるため良質のZn(OTe)活性層と(MgZn)(OSe)クラッド層を得ることができ、また、各層の材料が多元素なので格子整合性よくレーザ層構成の条件を満たすよう制御できるため、高効率で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。

【0105】〈第4の実施例〉図8は、本発明の第4の実施例の素子断面図である。なお、素子構成エピタキシャル成長膜は、本発明の第1の実施例と同様の装置を使用するものとする。

【0106】(0001)面鏡面研磨 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶基板814を用い、第3の実施例と同じプロセス、構成で選択成長GaN層854を作製する。次に、このマスクパターン上に基板温度850℃でトリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMG)、トリメチルインジウム(TMI)、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、ビス-シクロペンタジエニルマグネシウム(Cp<sub>2</sub>Mg)、H<sub>2</sub>キャリアガスを導入し厚さ10 $\mu$ mのp型AlGaInN層864をエピタキシャル成長させ基板を得る。このp型AlGaInN層864の格子定数はa=3.2Åであり、またp型クラッド層を兼ねる。

【0107】次に、この基板をMBE成長室に搬送・設置し、1 $\times 10^{-8}$ Paの背圧下、基板温度400℃に保つ。

【0108】Zn溶融セルからZnを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度2 $\times 10^{-4}$ Paで、Se溶融セルからSeを分子線強度1 $\times 10^{-5}$ Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度2 $\times 10^{-6}$ Paで導入する。この成長過程により膜厚500nmで(MgZn)(OSe)のノンドープ活性層801をエピタキシャル成長させる。この活性層801は、バンドギャップ3.2eV、六方晶であり格子定数a=3.3Åである。

【0109】Zn溶融セルからZnを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度8 $\times 10^{-5}$ Paで、Se溶融セルからSeを分子線強度2 $\times 10^{-5}$ Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度2 $\times 10^{-6}$ Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度1 $\times 10^{-7}$ Paで導入する。この成長過程により膜厚200nmで(MgZn)(OSe):Alのn型クラッド層802をエピタキシャル成長させる。このn型クラッド層802は、バンドギャップ3.6eVで、六方晶であり格子定数a=3.3Åである。

【0110】次に、Znを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Seを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度1 $\times 10^{-5}$ Paで導

入する。この成長過程で膜厚200nmでZnSe:Alのn型コンタクト層806をエピタキシャル成長させる。

【0111】次にレーザ素子加工を行う。p型InGaInクラッド層を活性層の界面から100nmの深さまでエッチングすることと、p型とn型の電極の位置が逆になることを除いて、加工プロセスは第1の実施例と同じである。

【0112】上記工程により、室温での発光波長385nmのダブルヘテロ接合型半導体レーザ素子を作製する。

【0113】クラッド層を兼ねるp型AlGaInN層/選択成長GaN層を用いているため、高品質の(MgZn)(OSe)ノンドープ活性層と(MgZn)(OSe):Alのn型クラッド層をエピタキシャル成長させることができるので、また、各層の材料が多元素なので格子整合性よくレーザ層構成の条件を満たすよう制御できるため、高効率で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。

【0114】〈第5の実施例〉図9は、本発明の第5の実施例の素子断面図である。上述の第4の実施例の基板でAlGaInN層964をノンドープにするほかは同じプロセス、構成で格子定数はa=3.3ÅのAlGaInN層964/選択成長GaN層954を作製する。次に、この基板をMBE成長室に搬送・設置し、1 $\times 10^{-8}$ Paの背圧下、基板温度400℃に保つ。

【0115】Zn溶融セルからZnを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度8 $\times 10^{-5}$ Paで、Se溶融セルからSeを分子線強度2 $\times 10^{-5}$ Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度2 $\times 10^{-6}$ Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度1 $\times 10^{-7}$ Paで導入する。この成長過程により膜厚200nmで(MgZn)(OSe):Alのn型クラッド層902をエピタキシャル成長させる。このn型クラッド層902は、バンドギャップ3.6eVで、六方晶であり格子定数a=3.3Åである。

【0116】Zn溶融セルからZnを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Mg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度2 $\times 10^{-4}$ Paで、Se溶融セルからSeを分子線強度1 $\times 10^{-5}$ Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度2 $\times 10^{-6}$ Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度1 $\times 10^{-7}$ Paで導入する。この成長過程により膜厚100nmで(MgZn)(OSe):Alのn型ガイド層931をエピタキシャル成長させる。このn型ガイド層931は、バンドギャップ3.2eV、六方晶であり格子定数a=3.3Åである。

【0117】Znを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、Seを分子線強度1 $\times 10^{-4}$ Paで、O分子線強度1 $\times 10^{-5}$ Paで、

$^{-6}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚5 nmでZn(Se)のノンドープウェル層911をエピタキシャル成長させる。このウェル層911は、バンドギャップ2.9 eV、六方晶であり格子定数 $a = 3.6 \text{ \AA}$ である。

【0118】Zn溶融セルからZnを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Mg(C, H, O)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度 $2 \times 10^{-4}$  Paで、Se溶融セルからSeを分子線強度 $1 \times 10^{-5}$  Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度 $2 \times 10^{-6}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚5 nmで(MgZn)(Se)のノンドープバリア層921をエピタキシャル成長させる。このバリア層921は、バンドギャップ3.2 eV、六方晶であり格子定数 $a = 3.3 \text{ \AA}$ である。

【0119】このウェル層911とバリア層921の作製を繰り返し、4層のウェル層と3層のバリア層の歪量子井戸構造発光層を形成する。

【0120】Zn溶融セルからZnを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Mg(C, H, O)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度 $2 \times 10^{-4}$  Paで、Se溶融セルからSeを分子線強度 $1 \times 10^{-5}$  Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度 $2 \times 10^{-6}$  Paで、NH<sub>3</sub>導入ラインからNを分子線強度 $5 \times 10^{-6}$  Paで、H<sub>2</sub>導入ラインからHを $1 \times 10^{-5}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚100 nmで(MgZn)(OS) : Nのp型ガイド層941をエピタキシャル成長させる。このp型ガイド層941は、バンドギャップ3.2 eV、六方晶であり格子定数 $a = 3.3 \text{ \AA}$ である。

【0121】Zn溶融セルからZnを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Mg(C, H, O)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度 $8 \times 10^{-5}$  aで、Se溶融セルからSeを分子線強度 $2 \times 10^{-5}$  Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度 $2 \times 10^{-6}$  Paで、NH<sub>3</sub>導入ラインからNを分子線強度 $5 \times 10^{-6}$  Paで、H<sub>2</sub>導入ラインからHを $1 \times 10^{-5}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚200 nmで(MgZn)(OS) : Nのp型クラッド層903をエピタキシャル成長させる。このp型クラッド層903はバンドギャップ3.6 eVで、六方晶であり格子定数 $a = 3.3 \text{ \AA}$ である。

【0122】次に、Znを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Seを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、NH<sub>3</sub>導入ラインからNを分子線強度 $1 \times 10^{-5}$  Paで、H<sub>2</sub>導入ラインからHを $1 \times 10^{-5}$  Paで導入する。この成長過程で膜厚200 nmでZnSe : Nのp型コンタクト層906をエピタキシャル成長させる。

【0123】次に、第1の実施例と同様の加工プロセスを行い、室温付近での発光波長410 nmの歪量子井戸

構造半導体レーザ素子を作製する。

【0124】AlGaInN層/選択成長GaN層を用いているため、高品質の(MgZn)(Se) : Alのn型クラッド層をエピタキシャル成長させることができるので、高品質なn型ガイド層、歪量子井戸構造発光層、p型クラッド層を得ることができる。

【0125】さらに、各層の材料が多元系なのでレーザ層構成の条件を満たすよう制御できるため、高効率で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。よって、高効率で低しきい値電流で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。

【0126】〈第6の実施例〉図10は、本発明の第5の実施例の素子断面図である。Ga金属とN<sub>2</sub>ガスに1600℃で2 GPaの圧力を加える超高压法でGaN単結晶を作製する。これをスライス、研磨して、(0001)面GaN基板を作製する。

【0127】この基板を有機洗浄を行った後、希H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>中でライトエッチングを行う。次に、この基板をMBE成長室に搬送・設置し、 $1 \times 10^{-8}$  Paの背圧下、基板温度400℃に保つ。

【0128】Zn溶融セルからZnを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Mg(C, H, O)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度 $8 \times 10^{-5}$  aで、S溶融セルからSを分子線強度 $2 \times 10^{-5}$  Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度 $2 \times 10^{-6}$  Paで、NH<sub>3</sub>導入ラインからNを分子線強度 $5 \times 10^{-6}$  Paで、H<sub>2</sub>導入ラインからHを $1 \times 10^{-5}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚200 nmで(MgZn)(OS) : Nのp型クラッド層1003をエピタキシャル成長させる。このp型クラッド層1003は、バンドギャップ3.7 eVで、六方晶であり格子定数 $a = 3.2 \text{ \AA}$ である。

【0129】Zn溶融セルからZnを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度 $2 \times 10^{-6}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚500 nmでZnOのノンドープ活性層1001をエピタキシャル成長させる。この活性層1001は、バンドギャップ3.2 eV、六方晶であり格子定数 $a = 3.2 \text{ \AA}$ である。

【0130】Zn溶融セルからZnを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Mg(C, H, O)<sub>2</sub>(bisacetylacetonato magnesium)導入ラインからMg分子線強度 $8 \times 10^{-5}$  aで、S溶融セルからSを分子線強度 $2 \times 10^{-5}$  Paで、O<sub>2</sub>ガス導入ラインからO分子線強度 $2 \times 10^{-6}$  Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度 $1 \times 10^{-7}$  Paで導入する。この成長過程により膜厚200 nmで(MgZn)(OS) : Alのn型クラッド層1002をエピタキシャル成長させる。このn型クラッド層1002は、バンドギャップ3.7 eVで、六方晶であり格子定数 $a = 3.2 \text{ \AA}$ である。

【0131】次に、Znを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Seを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで、Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>導入ラインからAlを分子線強度 $1 \times 10^{-4}$  Paで導入する。この成長過程で膜厚200nmでZnSe:Alのn型コンタクト層1006をエピタキシャル成長させる。

【0132】次にレーザ素子加工を行う。p型とn型の電極の位置が逆になることを除いて、加工プロセスは第1の実施例と同様である。

【0133】上記工程により、室温での発光波長385nmのダブルヘテロ接合型半導体レーザ素子を作製する。

【0134】バルクのGaN単結晶基板を用いているため、直接に高品質の(MgZn)(OS)p型クラッド層をエピタキシャル成長させることができるので、高品質のノンドープZnO活性層と(MgZn)(OS):Alのn型クラッド層をエピタキシャル成長させることができる。

【0135】さらに、クラッド層材料が4元素なので格子整合性よくレーザ層構成の条件を満たすことができるため、高効率で高信頼性の短波長の半導体レーザ素子を得ることができる。

【0136】なお、上述される実施形態は、本発明の好適な実施形態であり、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。

【0137】

【発明の効果】以上の説明より明かなように、請求項1記載の発明によれば、六方晶ZnOは、励起子結合エネルギーが大きいため室温においても高密度の励起子が存在するので、これを活性層に用いた場合、高い発光効率をもつ素子が得られ、六方晶III-V族化合物からなる基板を用いると、格子整合を取りやすくなるため六方晶ZnO系の良好なエピタキシャル成長膜が得られ、さらに高効率の発光素子が得られる。

【0138】請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の発明において、具体的に基板材料として六方晶GaN、六方晶AlN、六方晶InN、六方晶InGaN、六方晶AlGaN、六方晶AlInN、六方晶AlInGaNを挙げているので、より容易に六方晶ZnO系の良好なエピタキシャル成長膜が得られ、より高効率の発光素子が得られる。

【0139】請求項3記載の発明によれば、請求項1または2記載の発明において、六方晶III-V族化合物の選択成長膜は、大面積で高い結晶品質であるので、量産性に向けた高効率の発光素子が得られる。

【0140】請求項4記載の発明によれば、請求項1から3のいずれか1項に記載の発明において、活性層が六方晶ZnOを主体にした六方晶Zn(OX)(X=S, Se, Te)の組成であるので、六方晶ZnOと同様に、高い発光効率が見込める。

【0141】また、発光層は、多元系の混晶なので組成を変化させることにより、発光層の格子定数、バンドバンドギャップ、屈折率を広い範囲で制御することが可能となり、広範な材料の選択・組み合わせが可能になり、広い発光波長の選択が可能になり、発光層が活性層-クラッド層の構成をとる場合は、活性層-クラッド層-基板間の格子整合性を向上させることができるため、界面欠陥が少なく且つ高品質のエピタキシャル成長層が得られるため、より高い発光効率と高い信頼性の半導体発光素子を実現できる。

【0142】また、発光層が量子井戸構造をとる場合は、ウェル層、バリア層の格子が破壊されない程度まで格子の不整合が許容されるので、より広範な材料の選択・組み合わせが可能になり、より広い発光波長の選択が可能になり、より低いしきい値電流やより広い変調帯域などの優れた特性をもつ半導体発光素子を実現できる。

【0143】さらに、Cd、Beなどの環境への影響の大きい材料を用いず、環境への汚染の少ない材料で半導体発光素子を作製できる。

【0144】請求項5記載の発明によれば、請求項1から4のいずれか1項に記載の発明において、クラッド層と活性層にMg、Mnのうち少なくとも1種の元素を含むので、クラッド層のバンドギャップを広げ、屈折率を小さくでき、また、材料が多元系となるので、広範囲に発光層の格子定数、バンドバンドギャップ、屈折率を広い範囲で制御することが可能となり、より広い発光波長の選択が可能になり、より高性能で高信頼性の半導体発光素子を作製できる。

【0145】請求項6記載の発明によれば、請求項1から5のいずれか1項に記載の発明において、p型クラッド層がN元素を含むことにより可能となるので、請求項1～5の作用効果を備える半導体発光素子を実現できる。

【0146】請求項7記載の発明によれば、請求項1から6のいずれか1項に記載の発明において、六方晶III-V族化合物は、ZnO系活性層と隣接するクラッド層材料として格子整合しながらレーザ層構成の条件を満たすことが可能なので、GaN系基板の上に、GaN系クラッド層、その上にZnO系活性層、その次にZnO系クラッド層の構成がとれ、素子構成の選択範囲が大きくなり、幅広く素子の特性を制御できる。

【0147】請求項8記載の発明によれば、請求項1から7のいずれか1項に記載の発明において、具体的に六方晶III-V族化合物クラッド層として、六方晶系GaN、六方晶AlN、六方晶InN、六方晶InGaN、六方晶AlGaN、六方晶AlInN、六方晶AlInGaNの材料をあげているので、より容易に幅広く素子の特性を制御できる。

【0148】請求項9記載の発明によれば、請求項1から8のいずれか1項に記載の発明において、p型ZnO

系材料より低抵抗のp型六方晶ⅢⅤ族材料をp型クラッド層に用いているので、より高性能な発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態である半導体発光素子の基本構成を示す断面図である。

【図2】本発明の実施形態における選択成長Ga<sub>2</sub>N系基板の構成を示す断面図である。

【図3】本発明の他の実施形態である半導体発光素子の基本構成を示す断面図である。

【図4】ⅢⅤ族化合物半導体の物性を示す図である。

\*

\*【図5】本発明の第1の実施例の素子断面図である。

【図6】本発明の第2の実施例の素子断面図である。

【図7】本発明の第3の実施例の素子断面図である。

【図8】本発明の第4の実施例の素子断面図である。

【図9】本発明の第5の実施例の素子断面図である。

【図10】本発明の第6の実施例の素子断面図である。

【符号の説明】

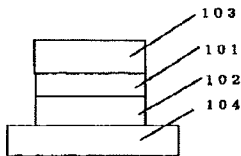
101 活性層

102 n型クラッド層

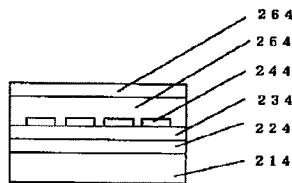
103 p型クラッド層

104 六方晶ⅢⅤ族化合物基板

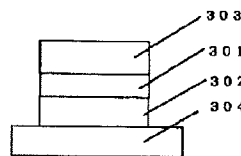
【図1】



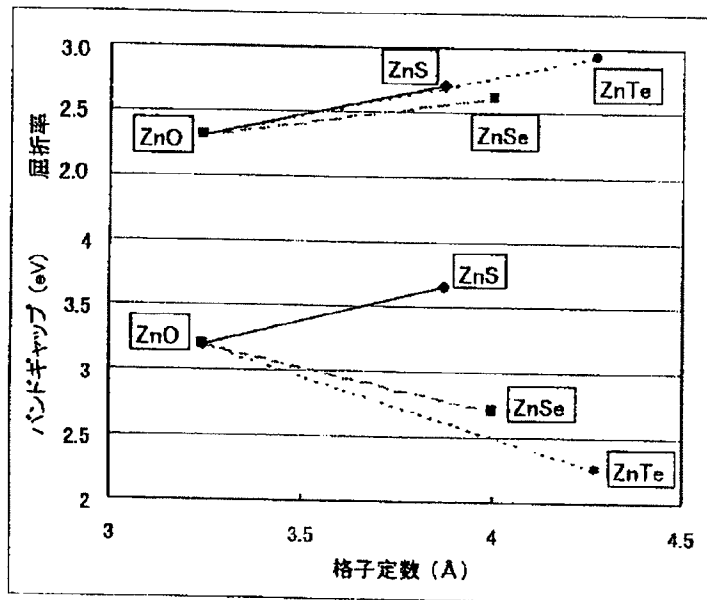
【図2】



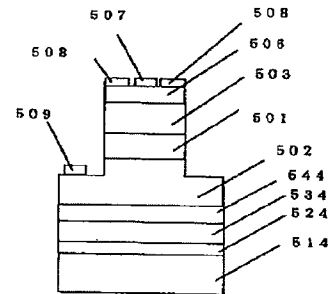
【図3】



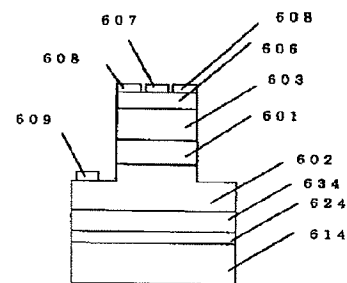
【図4】



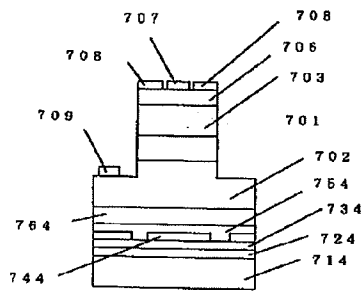
【図5】



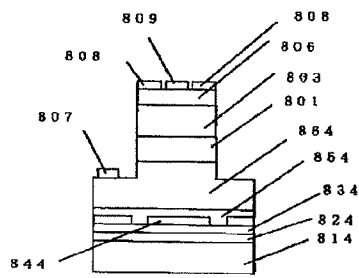
【図6】



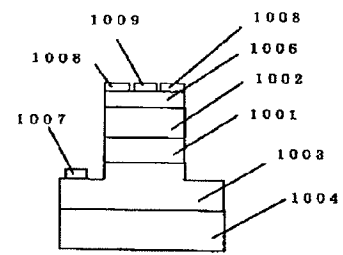
【図7】



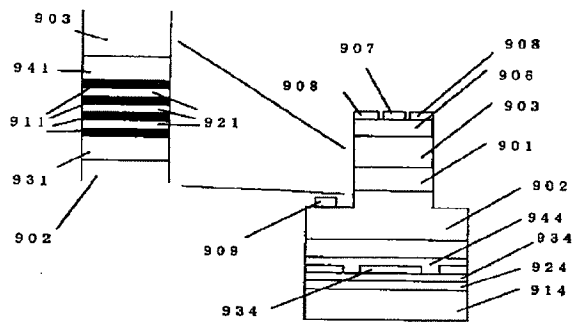
【図8】



【図10】



【図9】



**SPECIFICATION <EXCERPT>**

[0051] Examples of an active layer material include hexagonal ZnO, Zn(OS), Zn(Se), Zn(OTe), Zn(OSSe), Zn(OTeSe), Zn(OSTe), and the like, and also include a mixed crystal of such a compound and MgO or MnO. Bandgaps of these materials are in a range from about 3.2 eV to 2.3 eV, and so a light emission wavelength of a light emitting device can be controlled to be in a wavelength region from green to ultraviolet.

[0052] Examples of a cladding layer material include hexagonal ZnO, Zn(OS), Zn(Se), Zn(OTe), Zn(OSSe), Zn(OTeSe), Zn(OSTe), and the like.

[0053] When a voltage is applied between a p-type cladding layer and an n-type cladding layer, electron holes and electrons are injected and confined in an active layer provided between the p-type cladding layer and the n-type cladding layer, and light is emitted. The emitted light is confined in the active layer and guided. In the case of a semiconductor laser device, this guided light is amplified further by taking an optical resonator structure by end face reflection and the like.

[0054] Accordingly, the cladding layer needs to have a larger bandgap than the active layer. Furthermore, the cladding layer needs to have a smaller refractive index than the active layer. This condition is hereafter referred to as a laser layer structural condition for the sake of convenience.

[0055] Likewise, well layers of SCH-type and quantum well structure-type semiconductor laser devices are hereafter referred to as active layers, and barrier layers, guide layers, and cladding layers



of SCH-type and quantum well structure-type semiconductor laser devices are hereafter referred to as cladding layers, for the sake of convenience.

[0056] The following analyzes a structure of an active layer and a cladding layer that satisfies the aforementioned laser layer structural condition using a hexagonal ZnO-based material made up of ZnO and a mixed crystal of ZnO and ZnS, ZnSe, or ZnTe. Table 1 shows lattice constants, bandgaps, and refractive indexes of hexagonal Group II-VI compound semiconductors having Zn as a Group II element. Moreover, to grasp the aforementioned physical properties of mixed crystals of these compound semiconductors, plots of physical properties of each compound semiconductor are connected by a straight line, as shown in FIG. 4. The physical properties between the individual Group II-VI compound semiconductors can be obtained by the mixed crystal of these Group II-VI compound semiconductors. As a result of these analyses, the following material combination examples that achieve lattice match and satisfy the aforementioned condition are given.

Zn(OTe) (active layer)-Zn(OSe) (cladding layer)

Zn(OSTe) (active layer)-Zn(OSSe) (cladding layer)

Zn(OSeTe) (active layer)-Zn(OSeTe) (cladding layer)

In the case of forming a strained quantum well structure-type light emitting layer in which a Te content of an active layer is larger than a Te content of a cladding layer, lattice constant mismatch is permitted to such an extent that does not destroy a lattice of the active layer, so that the selecting range of material combinations is further widened.

[0057] [Table 1]

材 料	結晶構造	格子定数 a (Å)	バンドギャップ(eV)	屈折率
ZnO	ウルツァイト	3. 2 4	3. 2	2. 2
ZnS	ウルツァイト	3. 8 7	3. 6 6	2. 7
ZnSe	ウルツァイト	4. 0 0	2. 7 1	2. 6
ZnTe	ウルツァイト	4. 2 7	2. 2 8	2. 9

(Japanese words from left)

Material, crystal structure, lattice constant, bandgap, refractive index

[0058] By adding Mg to ZnO, hexagonal system  $Mg_xZn_{1-x}O$  of an epitaxial film is obtained in a range of  $x = 0$  to 0.36. The bandgap increases to 3.2 to 4.0 eV as the additive amount of Mg increases (Sakurai et al., the proceedings of the 58th annual meeting of the Japan Society of Applied Physics, pp. 281 (1997)), and the refractive index decreases and the lattice constant decreases as the additive amount of Mg increases.

[0059] By adding Mn to ZnO, hexagonal system  $Mn_yZn_{1-y}O$  of a highly oriented film is obtained in a range of  $y = 0$  to 0.35. The bandgap increases to 3.2 to 3.75 eV as the additive amount of Mg increases (T. Fukumura et al., Appl. Phys. Lett., 3366 (1999)).

[0060] Accordingly, the following compounds are given as examples of the cladding layer of the present invention: hexagonal (MgZn)O, (MgZn)(OS), (MgZn)(OSe), (MgZn)(OTe), (MgZn)(OSSe), (MgZn)(OSeTe), (MgZn)(OSTe), (MnZn)O, (MnZn)(OS), (MnZn)(OSe), (MnZn)(OTe), (MnZn)(OSSe), (MnZn)(OSeTe), (MnZn)(OSTe), and so on.

[0061] If such multi-element films are applied to the cladding layer and the active layer of the present invention, the selecting range of material combinations for the laser layer structure is further widened. For examples, the following combinations are provided.

ZnO (active layer)-(MgZn)(OS) (cladding layer)

ZnO (active layer)-(MgZn)(OSe) (cladding layer)  
 ZnO (active layer)-(MgZn)(OTe) (cladding layer)  
 ZnO (active layer)-(MnZn)(OS) (cladding layer)  
 ZnO (active layer)-(MnZn)(OSe) (cladding layer)  
 ZnO (active layer)-(MnZn)(OTe) (cladding layer)  
 Zn(OSe)(active layer)-(MgZn)(OS) (cladding layer)  
 Zn(OTe)(active layer)-(MgZn)(OSe) (cladding layer)  
 Zn(OSSe)(active layer)-(MgZn)(OS) (cladding layer)  
 Zn(OSTe)(active layer)-(MgZn)(OSSe) (cladding layer)  
 Zn(OSe) (active layer)-(MnZn)(OS) (cladding layer)  
 Zn(OTe) (active layer)-(MnZn)(OSe) (cladding layer)  
 Zn(OSSe)(active layer)-(MnZn)(OS) (cladding layer)  
 Zn(OSTe)(active layer)-(MnZn)(OSSe) (cladding layer)

[0062] Likewise, the film of the present invention is suitable for use in, for example, a quantum well structure-type semiconductor laser device of a complex laser layer structure.

[0063] In the case of a quantum well structure-type semiconductor laser device, it is necessary that the bandgap is (cladding layer) > (guide layer) > (well layer), the refractive index is (cladding layer) < (guide layer) < (well layer), and the lattice constant is (cladding layer) = (guide layer) = or  $\neq$  (well layer). In the case of a strained quantum well structure-type semiconductor laser device, the lattice constant is (guide layer)  $\neq$  (well layer).

[0064] The quantum well structure-type semiconductor laser device including the multi-element films according to the present invention is as follows.

ZnO(well layer)-(MgZn)(OS) (guide layer)-(MgZn)O (cladding layer)  
 ZnO(well layer)-(MgZn)(OSe) (guide layer)-(MgZn)O (cladding layer)  
 ZnO(well layer)-(MgZn)(OTe) (guide layer)-(MgZn)O (cladding layer)  
 Zn(OTe)(well layer)-(MgZn)(OSe)(guide layer)-(MgZn)(OSe) (cladding layer)  
 Zn(OSe)(well layer)-(MgZn)(OSe)(guide layer)-(MgZn)(OSe) (cladding layer)  
 Zn(OTe)(well layer)-Zn(OSe) (guide layer)-(MgZn)(OSe) (cladding layer)

ZnO(well layer)-(MnZn)(OS) (guide layer)-(MnZn)O (cladding layer)  
ZnO(well layer)-(MnZn)(OSe) (guide layer)-(MnZn)O (cladding layer)  
ZnO(well layer)-(MnZn)(OTe) (guide layer)-(MnZn)O (cladding layer)  
Zn(OTe)(well layer)-(MnZn)(OSe)(guide layer)-(MnZn)(OSe) (cladding layer)  
Zn(OSe)(well layer)-(MnZn)(OSe)(guide layer)-(MnZn)(OSe) (cladding layer)  
Zn(OTe) (well layer)-Zn(OSe) (guide layer)-(MnZn)(OSe) (cladding layer)

[0065] Thus, by containing the element of Mg or Mn in the cladding layer and the active layer, the physical properties of the material can be controlled more easily, with it being possible to manufacture a high-performance light emitting device having a complex structure.

[0066] Nondoped ZnO exhibits n-type conduction, since oxygen vacancies are present. Furthermore, by doping with B, Al, Ga, In, Si, or F as a donor, the n-type conductivity can be controlled.

[0067] To obtain p-type ZnO, a method of doping with Li, Ag, or Cu as an acceptor has been attempted but has not been realized yet. In recent years, p-type ZnO has been realized by doping with N by a method of adding NH<sub>3</sub> gas at the time of growth of a ZnO film according to a CVD method or a method of performing N<sup>+</sup> implantation on ZnO (K. Yano et al., Jpn. J. Appl. Phys., L1453 (1997)). An n-type cladding layer and a p-type cladding layer are manufactured by the same method as the above doping method.

[0068] There is also the case where, a p-doped or n-doped hexagonal Group III-V compound is epitaxially grown to form a cladding layer on a GaN-based film or selective-growth GaN-based film which is epitaxially grown on a C-surface sapphire single crystal plate or a (0001) C-surface  $\alpha$ -SiC single crystal plate, and then a ZnO-based active layer and further a ZnO-based cladding layer are formed thereon. In such a case, the hexagonal Group III-V compound epitaxial growth cladding layer also serves as a substrate.

[0069] ZnO has a refractive index of 2.2, and GaN has a

refractive index of 2.0. Moreover, ZnO has a bandgap of 3.2 eV as mentioned earlier, and GaN has a bandgap of 3.4 eV. Accordingly, when the ZnO-based material is used for the active layer and the hexagonal Group III-V compound is used for the cladding layer, the aforementioned laser layer structural condition can be met easily, and at the same time lattice match between the ZnO-based material and the GaN-based material can be attained as noted above.

[0070] Specific examples of the hexagonal Group III-V compound cladding layer material include hexagonal system GaN, hexagonal AlN, hexagonal InN, hexagonal InGaN, hexagonal AlGaIn, hexagonal AlInN, and hexagonal AlInGaIn.

[0071] There is an instance, like a p-type GaN-based film, where a low-resistance epitaxial growth film can be more easily obtained with a p-type hexagonal Group III-V compound material than a p-type ZnO-based material. In this case, a higher-performance semiconductor light emitting device can be achieved by a structure in which a p-type hexagonal Group III-V compound cladding layer 302 is laminated on a GaN-based single crystal plate or GaN-based single crystal layer plate 304 and then a ZnO-based active layer 301 and further an n-type ZnO-based cladding layer 303 are laminated thereon, as shown in FIG. 3.

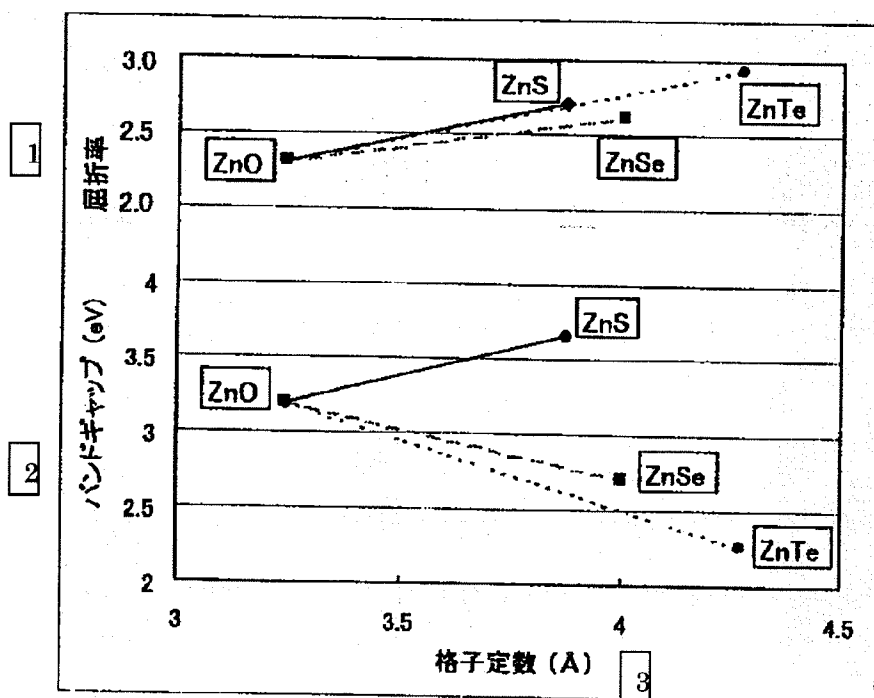


FIG. 4

- 1 Refractive index
- 2 Bandgap
- 3 Lattice constant